Zur Isomerie der Pyridindicarbonsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

LUDWIG WEISS

aus Prag (Böhmen).

ZÜRICH
Druck von Orell Füssli & Co.
1886.

Zur Isomerie der Pyridindicarbonsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

LUDWIG WEISS

aus Prag (Böhmen).

ZÜRICH
Druck von Orell Füssli & Co.
1886.

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn

Prof. Dr. A. HANTZSCH

in Hochachtung und Dankbarkeit

gewidmet

vom VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548820_0093

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 1885 bis März 1886 im chemisch-analytischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich ausgeführt.

An dieser Stelle erlaube ich mir, meinem hochverehrten Lehrer, *Herrn Prof. Dr. A. HANTZSCH* meinen wärmsten Dank auszusprechen für den Beistand, den er mir während der Ausführung derselben zukommen liess.

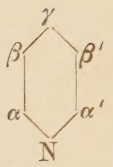
Für die Ortsbestimmung in der Pyridinreihe haben die Dicarbonsäuren des Pyridins eine ähnliche Wichtigkeit, wie sie die Phtalsäuren für die Benzolreihe besitzen.

Zur Zeit als ich diese Arbeit begann, waren nur vier von den sechs möglichen isomeren Pyridindicarbonsäuren ihrer Constitution nach bekannt; andererseits waren aber auch viel mehr als sechs Säuren als selbständige Individuen unterschieden worden.

Auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, Herrn *Prof. Dr. A. Hantzsch,* habe ich mir die Aufgabe gestellt, *die Frage nach den Isomerieverhältnissen der Pyridindicarbonsäuren* überhaupt zum Abschluss zu bringen, nachdem dieselbe bereits von verschiedenen Seiten wesentlich gefördert worden war.

Bevor ich aber auf die Experimentaluntersuchung näher eingehe, möge es mir gestattet sein, das Wichtigste, was über die Constitutionsbestimmung dieser Säuren bisher bekannt ist, kurz zu recapituliren.

Zur näheren Bezeichnung der hier in Betracht kommenden Substanzen sei auf das für die Entwickelung der Isomerieverhältnisse der Pyridinkörper gebräuchliche Schema hingewiesen, das wohl ohne besondere Erläuterung verständlich ist:



Wenn als bekannt vorausgesetzt wird, dass die drei möglichen Pyridinmonocarbonsäuren folgendermassen constituirt sind:

Picolinsäure	α-Carboxyl-Pyridin
Nicotinsäure	β „
Isonicotinsäure	γ „

so nehmen die Carboxylgruppen in den bekannten Pyridindicarbonsäuren folgende Stellungen ein:

Chinolinsäure	$\alpha\beta$ Dicarboxyl-Pyridin
Cinchomeronsäure ...	$\beta\gamma$ „
Lutidinsäure	$\alpha\gamma$ „
Dipicolinsäure	$\alpha\alpha'$ „

und zwar auf Grund folgender Thatsachen:

Die *Chinolinsäure* wurde von *S. Hoogewerff* und *van Dorp* [1]) durch Oxydation von Chinolin erhalten und derselben unter Zugrundelegung der *Körnerschen Pyridin- und Chinolinformel* die Stellung $\alpha\beta$ zugewiesen [2]). Denn da die Constitution des Chinolins durch seine Synthese aus Orthoamidoderivaten des Benzols erwiesen ist, so geht daraus hervor, dass den Carboxylgruppen dieser aus Chinolin entstandenen Säure die Stellung $\alpha\beta$ zukommen muss.

[1]) Ber. 12. 747.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 204. 117.

Beim Erhitzen auf 160° liefert sie ausschliesslich *Nicotinsäure* und *Kohlensäure*, was auch insofern wichtig ist, als man hieraus sieht, dass beim Erhitzen das α-Carboxyl abgespalten, das β-Carboxyl erhalten bleibt.

Nächst der Chinolinsäure ward die Stellung der Carboxylgruppen in der sogen. Cinchomeronsäure bekannt. Dieselbe wurde von *S. Hoogewerff* und *van Dorp*[1]) und von *Weidel* und *von Schmidt*[2]) bei der Oxydation von Chinaalkaloïden erhalten. Dieselbe liefert erhitzt ein Gemenge zweier Pyridinmonocarbonsäuren. In grösserer Menge *Isonicotinsäure* = *γ-Pyridinmonocarbonsäure*, in geringerer Menge und schwieriger *Nicotinsäure* = *β-Pyridinmonocarbonsäure*, woraus hervorgeht, dass die Carboxylgruppen in der Cinchomeronsäure die Stellungen $\beta\gamma$ gegenüber dem Stickstoff einnehmen müssen.

Etwas schwieriger gestalteten sich die Verhältnisse für die $\alpha\gamma$-Dicarbonsäure. War nach vorigem die Cinchomeronsäure als $\beta\gamma$-Dicarbonsäure bestimmt, so konnte ausser ihr nur noch *eine* einzige, die $\alpha\gamma$-Pyridindicarbonsäure existiren, welche gleichfalls eine Carboxylgruppe in der γ-Stellung besitzt, somit als Spaltungsproduct Isonicotinsäure zu liefern vermochte. Bis vor Kurzem sollten nun im Widerspruche hiemit, ausser der Cinchomeronsäure noch zwei verschiedene Säuren diese Eigenschaft besitzen: die *Lutidinsäure*, zuerst von *Ramsay*[3]), später von *Weidel* und *Herzig*[4]) aus Roh-Lutidin gewonnen und die, schlechtweg als *γ-Pyridindicarbon-*

[1]) Ann. Chem. Pharm. 204. 106.
[2]) Ber. 12. 1146.
[3]) J. 1877. 436.
[4]) Monatshefte. 1. 19.

säure bezeichnete Säure, welche *Böttinger*[1]) aus der sogen. *Uritoninsäure,* dem Condensationsproduct aus Brenztraubensäure und Ammoniak, erhalten hat. *Ladenburg*[2]) hat zuerst für diesen beiden Säuren selbst und kurz darauf *E. Voges*[3]) für ihre Salze den Identitätsnachweis geführt. Die Lutidinsäure, sowie die sogen. *β*-Pyridindicarbonsäure repräsentiren also beide dieselbe *α γ-Säure.*

Als *α α'-Dicarbonsäure* ist zuerst, ebenfalls von *Ladenburg* und *Roth*[4]) eine Säure angesprochen worden, welche von ihnen aus einheitlichem, aber aus *Thieröl-Base* isolirtem Lutidin erhalten wurde und zwar vor allem desshalb, weil sie beim Erhitzen fast vollständig in *Kohlensäure* und *Pyridin* zerfällt. Dieselbe Säure erhielt kurz darauf *Epstein*[5]) durch Oxydation eines synthetischen *Dimethylpyridins,* dem zufolge seiner Bildung nur die *α α'*-Stellung der Methylgruppen zukommen konnte und begründete ihre Constitution. *A. Hantzsch* bewies auch dadurch, dass er aus ihr von Pyridinmonocarbonsäuren ausschliesslich *Picolinsäure* = *α-Monocarbonsäure* gewinnen konnte, dass sie das *α α'-Derivat*[6]) darstellen musste und bezeichnete sie desswegen als *Dipicolinsäure.*[7])

Endlich hatten schon lange vorher *Weidel* und *Herzig*[8]) über eine Pyridindicarbonsäure berichtet, die gleichfalls aus Roh-Lutidin dargestellt war und *Isocinchomeronsäure* benannt

[1]) Ber. 14. 68.
[2]) Ber. 18. 914.
[3]) Ber. 18. 3163.
[4]) Ber. 18. 53.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 231. 26.
[6]) Ber. 18. 1746.
[7]) Ber. 19. 290.
[8]) Wien, acad. Ber. 1879, III. 821.

wurde. Dieselbe zerfiel unter Umständen in *Kohlensäure* und *Nicotinsäure* und konnte demnach nur $\beta\beta'$ oder $\alpha\beta'$-*Pyridindicarbonsäure* sein.

Fast alle anderen als selbstständige Pyridindicarbonsäuren angesprochenen Derivate des Pyridins haben sich bei genauer Prüfung als identisch mit einer von diesen fünf beschriebenen Dicarbonsäuren, oder als unreine Substanzen erwiesen.

Die sogen. *α-Pyridindicarbonsäure,* welche zuerst von *Dewar,* dann von *Ramsay* wieder erhalten worden ist, theilt, obgleich sie *Weidel* und *Herzig*[1]) früher mit ihrer Isocinchomeronsäure identifizirt haben, doch alle wesentlichen Eigenschaften mit der *Dipicolinsäure.*

Ebenso sind die von *Ramsay* als β und γ-*Pyridindicarbonsäuren* bezeichneten Säuren jedenfalls unreine *Dipicolinsäure.*[2])

Die aus Berberonsäure (einer Pyridintricarbonsäure) erhaltene, sogen. *Beronsäure*[3]) wird sich sicher, schon nach den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen, mit der *Cinchomeronsäure* identificiren lassen.

Es war somit bis jetzt von den bekannten Säuren nur die *Isocinchomeronsäure* bezüglich ihrer Constitution unbestimmt, während die letzte der sechs möglichen isomeren Pyridindicarbonsäuren überhaupt noch unbekannt war. Für diese zwei Säuren blieben nach Vorstehendem nur die $\alpha\beta'$ und die $\beta\beta'$-*Stellungen* der Carboxylgruppen gegenüber dem Stickstoff übrig. Hierbei war es weiter zweifelhaft,

[1]) Wien, acad. Ber. 1880, 5.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 231. 27.
[3]) Fürth, W. Monatsh. 2, 426.

ob die Isocinchomeronsäure das $\alpha\beta'$ und das noch darzustellende Isomere das $\beta\beta'$-Derivat sei, oder umgekehrt.

Ich habe mir dementsprechend die Aufgabe gestellt, sowohl die $\beta\beta'$-*Dicarbonsäure* als auch die $\alpha\beta'$-*Säure synthetisch* darzustellen und beide mit der Isocinchomeronsäure zu vergleichen. Hierbei musste zugleich die Constitution der Isocinchomeronsäure dargethan und die letzte noch nicht bekannte Pyridindicarbonsäure gewonnen werden.

Um das Hauptresultat bereits vorauszuschicken, so habe ich zuerst die unzweifelhafte $\beta\beta'$-*Dicarbonsäure* erhalten. Diese ist mit der Isocinchomeronsäure *nicht identisch.*

Es erübrigt schon hiernach für letztere einzig nur die Auffassung als $\alpha\beta'$-*Dicarbonsäure.* Sodann habe ich ebenfalls aus *synthetischem* Material die unzweifelhafte $\alpha\beta'$-*Dicarbonsäure* dargestellt und es hat sich in Uebereinstimmung mit ersterem Resultate, die *Identität* derselben mit der Isocinchomeronsäure erwiesen.

Werde die bis jetzt noch unbekannte $\beta\beta'$-Säure analog wie die $\alpha\alpha'$-Säure Dipicolinsäure, *Dinicotinsäure*[1]) genannt, so lassen sich die beiden Abschnitte dieser Untersuchung folgendermassen unterscheiden:

I. Synthese der Dinicotinsäure oder $\beta\beta'$-Pyridindicarbonsäure.

II. Synthese der Isocinchomeronsäure oder $\alpha\beta'$-Pyridindicarbonsäure.

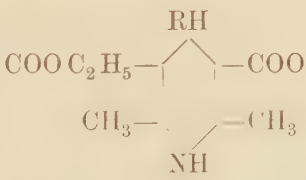
[1]) Ber. 19. 290.

I.

$\beta\beta'$-Pyridindicarbonsäure = Dinicotinsäure.

Der Gedankengang, welcher der Bildung dieser Säure zu Grunde liegt, ist in Kurzem folgender:

Wie Prof. *A. Hantzsch* gezeigt hat, entstehen bei der Condensation von Acetessigester (2 Mol.) mit Aldehyden (1 Mol.) und der entsprechenden Menge alkoholischem Ammoniak (1 Mol.), Hydropyridinderivate, in denen das Aldehydradical (R) die γ-Stellung zum Stickstoff einnimmt und deren Constitution eine vollkommen symmetrische ist [1]):

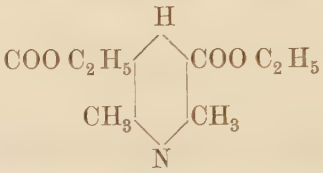


Dieselben sind glatt zu den um 2 Wasserstoffatomen ärmeren, echten Pyridinderivaten oxydirbar, wobei das Aldehydradical, wie zu erwarten, in der Regel intact bleibt.

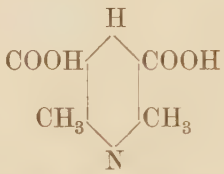
Hiervon macht das Condensationsproduct von Isobutylaldehyd eine merkwürdige Ausnahme. Bei diesem wird

[1]) Ber. 18. 1744.

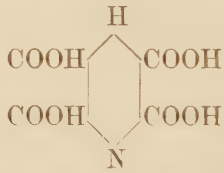
nämlich zugleich mit den zwei Wasserstoffatomen, bei der Oxydation auch das Isopropylradical entfernt und durch Wasserstoff ersetzt, so dass ein Lutidindicarbonsäureäther



resultirt, welcher in Lutidindicarbonsäure von folgender Zusammensetzung überführbar ist[1]):



Letztere sollte durch Oxydation eine noch unbekannte *Pyridintetracarbonsäure* liefern:

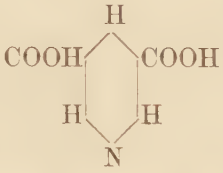


deren Carboxylgruppen die Stellungen $\alpha\beta\alpha'\beta'$ einnehmen mussten.

Diese Säure konnte ein der $\alpha\beta$-Pyridindicarbonsäure (Chinolinsäure) ganz entsprechendes Verhalten zeigen: wie diese bei höherer Temperatur das α-Carboxyl in Form von Kohlensäure abspaltet und in β-Pyridinmonocarbonsäure =

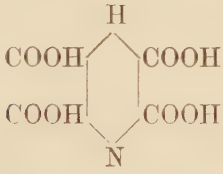
[1]) Engelmann, Ann. Chem. Pharm. 231. 49.

Nicotinsäure übergeht, so sollte jene unter Verlust beider $\alpha\,\alpha'$-Carboxyle die *$\beta\,\beta'$-Pyridindicarbonsäure = Dinicotinsäure* liefern:



Diese Erwartung ist auch durch das Experiment bestätigt worden.

Symmetrische Pyridintetracarbonsäure.



Das Ausgangsmaterial für diese Versuche lieferte der bereits oben erwähnte Lutidindicarbonsäureester, welcher seiner Synthese zufolge eine symmetrische Constitution besitzt. Derselbe wurde mit alkoholischem Kali verseift, das erhaltene, zufolge der Analyse hinlänglich reine Kalisalz (Ber. für $C_7H_7(COOK)_2$ N : K = 28,8 %, gefunden 28,2 %), mit der, vier Molekülen Kaliumpermanganat entsprechenden Menge Chamäleonlösung versetzt (auf 32 *gr* Kalisalz, 74,5 *gr* $KMnO_4$) und auf dem Wasserbade erhitzt. Die Oxydation gieng ziemlich langsam vor sich; erst nach fünftägigem Erwärmen trat Entfärbung ein. Nachdem vom

gebildeten Braunstein abfiltrirt war, wurde die Flüssigkeit mit Schwefelsäure schwach übersättigt. Beim Einengen schied sich ein grosser Theil des in Lösung befindlichen schwefelsauren Kali's ab. Nun wurde anfangs versucht, nach Zusatz von viel überschüssiger Schwefelsäure der Lösung die Tetracarbonsäure durch Aether zu entziehen.

Die Extraction musste indessen sehr oft wiederholt werden, da, wie es sich auch später zeigte, die Säure in Aether sehr schwer, in Wasser aber sehr leicht löslich ist. Man erhält selbst nach 40—50maligem Ausschütteln und nachherigem Abdestilliren des Aethers nur einen geringen, langsam krystallisirenden Rückstand.

Es wurde daher versucht, die Säure durch Schwermetallsalze zu fällen und diese Salze durch Schwefelwasserstoff zu zersetzen. Wenn dieser Weg nicht sogleich eingeschlagen worden war, so geschah es in der Meinung, die erhaltenen Producte würden, analog den Salzen der Pyridinpentacarbonsäure [1]) und der von *Michael* [2]) erhaltenen isomeren Pyridintetracarbonsäure, kalihaltig sein und so durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff nur zu sauren Kalisalzen führen.

Es hat sich indessen gezeigt, dass diese Tetracarbonsäure hierbei mit Leichtigkeit rein und kalifrei gewonnen wird. Das Filtrat vom Braunstein wird mit Schwefelsäure neutralisirt, durch Einengen der grösste Theil des schwefelsauren Kali's entfernt und der neutralen Lösung

[1]) Ann. Chem. Pharm. 215. 62.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 225. 121.

so lange Silbernitrat hinzugefügt, als noch ein Niederschlag ausfällt. Das erhaltene Silbersalz ist anfangs voluminös, wird aber beim Kochen feinkörnig und ist in Wasser fast unlöslich. Es wird abfiltrirt, mit heissem Wasser gewaschen, in Wasser aufgeschlemmt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Schwefelsilber wird stark concentrirt und über Schwefelsäure langsam krystallisiren gelassen.

Die sich zuerst ausscheidenden Partieen waren in Wasser schwer löslich, bestanden jedenfalls im Wesentlichen aus etwas Picolintricarbonsäure, die aus Lutidindicarbonsäure durch unvollständige Oxydation entstanden war, und wurden daher sorgfältig entfernt. Nach einiger Zeit krystallisirt aus der Mutterlauge die nach folgender einfachen Gleichung entstandene Pyridintetracarbonsäure:

$$C_5H\begin{matrix}(COOH)_2\\(CH_3)_2\end{matrix}N + 3O_2 = C_5H(COOH)_4N + 2H_2O.$$

Die nach beiden Methoden erhaltene Säure ist in Wasser sehr leicht löslich, bildet kleine, glänzende Nädelchen, die stark sauer reagiren und schmecken, und wird von Alkohol schwer, von Aether kaum aufgenommen.

Die Säure schmilzt als solche nicht, da sie schon vorher Kohlensäure verliert, ein Verhalten, auf welches ich später zurückkommen werde. Sie bindet ein Molekül Krystallwasser, das sie nicht über Schwefelsäure, wohl aber im Thermostaten bei 100° verliert. Zur Analyse diente die nochmals aus Wasser umkrystallisirte Substanz.

0,3569 *gr* lufttrockene Substanz verloren 0,0217 *gr* Wasser.

Berechnet für		Gefunden
$C_5H(COOH)_4N + H_2O$		
H_2O	6,1	6,6 %

I. 0,3012 *gr* bei 120° getrocknete Substanz gaben 0,4400 *gr* Kohlensäure und 0,0968 *gr* Wasser.

II. 0,1602 *gr* bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,2336 *gr* Kohlensäure und 0,0476 *gr* Wasser.

Berechnet für		Gefunden	
	$C_5H(COOH)_4N$	I.	II.
C	39,55	39,84	39,76 %
H	2,56	3,55	3,24 „

Die Pyridintetracarbonsäure giebt mit Metallsalzen folgende Fällungen:

Mit Silbernitrat, Bleiacetat und Quecksilberoxydulnitrat in der Kälte weisse, voluminöse Niederschläge, die beim Erwärmen krystallinisch werden und in Wasser fast unlöslich sind. Kupfersalze erzeugen eine feinpulverige, hellblaue Fällung, die in Wasser ebenfalls unlöslich ist; Kobaltnitrat scheidet nach längerem Stehen feine, farblose Nadeln ab. Aus Kalk und Barytsalzen fallen durch die freie Säure nur langsam die krystallinischen sauren, nach Uebersättigen mit Ammoniak augenblicklich die amorphen, neutralen Salze nieder. Eisenoxydulsalze erzeugen eine blutrothe Färbung, die nach längerem Stehen der Flüssigkeit rothgelb wird, wogegen Eisenoxyd- und Quecksilberoxydsalze von dieser Pyridintetracarbonsäure nicht verändert werden. Näher untersucht wurden das saure Kalksalz, das Silber- und das Kupfersalz.

Saures Kalksalz

$$C_5NH\begin{matrix}(COOH)_2\\COO\\COO\end{matrix}Ca + 2H_2O.$$

Versetzt man die heisse wässerige Lösung der Pyridintetracarbonsäure mit heisser Chlorcalciumlösung, kocht so lange, bis die anfangs entstandene Trübung wieder verschwunden ist und lässt langsam erkalten, so scheidet sich das saure Kalksalz in Form von glänzenden, feinen Nadeln ab. Dieselben enthalten zwei Moleküle Krystallwasser, von denen indessen bei 150° nur ein Molekül fortgeht, während das zweite ohne Zersetzung nicht ausgetrieben werden kann.

I. 0,2593 *gr* lufttrockene Substanz gaben 0,0153 *gr* Wasser.

II. 0,2258 *gr* lufttrockene Substanz gaben 0,0124 *gr* Wasser.

III. 0,2593 *gr* lufttrockene Substanz gaben 0,0433 *gr* Calciumoxyd.

IV. 0,2258 *gr* lufttrockene Substanz gaben 0,0383 *gr* Calciumoxyd.

Berechnet für $C_5NH\begin{matrix}(COOH)_2\\COO\\COO\end{matrix}Ca + 2H_2O$		Gefunden I.	II.	III.	IV.
1 Mol. H_2O	5,78	5,9	5,49	—	— %
Ca	12,15	—	—	11,88	12,13 „

Silbersalz.

$$C_5H(COOAg)_4N + 2H_2O.$$

Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Pyridintetracarbonsäure wird mit einem Ueberschusse von Silbernitrat versetzt. Es fällt ein weisser, voluminöser Niederschlag, der durch Kochen krystallinisch wird, in Wasser fast ganz unlöslich ist und sich am Lichte etwas dunkel färbt. Das Silbersalz enthält 2 Moleküle Krystallwasser, die es leicht bei 110° abgiebt. Erhitzt bläht es sich stark auf.

0,3184 *gr* Substanz verloren 0,0209 *gr* Wasser.

	Berechnet für $C_5H(COOAg)_4N + 2H_2O$	Gefunden
H_2O	6,1	6,56 %

I. 0,2229 *gr* bei 110° getrockneter Substanz lieferten 0,1300 *gr* Kohlensäure und 0,0104 *gr* Wasser.

II. 0,1531 *gr* bei 110° getrockneter Substanz lieferten 0,0957 *gr* Silber.

	Berechnet für $C_5H(COOAg)_4N$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	15,77	15,9	— %
H	0,14	0,51	— „
Ag ...	63,25	—	62,50 „

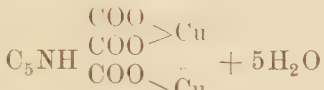
Kupfersalz.

$$C_5NH\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}>Cu \quad \begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}>Cu + 5H_2O$$

Setzt man zu der wässerigen Lösung der Pyridintetra-

carbonsäure Kupferacetatlösung und erwärmt anhaltend, während man die Wand des Gefässes leicht mit einem Glasstabe reibt, so fällt nach längerem Erhitzen ein feinpulveriger, hellblauer Niederschlag, der, einmal ausgeschieden, in Wasser so gut wie unlöslich ist.

0,1926 *gr* lufttrockene Substanz gaben 0,1587 *gr* Kohlensäure, 0,0450 *gr* Wasser und 0,0675 *gr* Kupferoxyd.



	Berechnet für	Gefunden
C	23,12	22,43 %
H	2,35	2,59 „
Cu	27,01	27,94 „

Ein Chlorhydrat oder ein Platindoppelsalz konnte ebensowenig wie bei den anderen Tetracarbonsäuren des Pyridins und Picolins erhalten werden.

Das Verhalten der symmetrischen Pyridintetracarbonsäure beim Erhitzen

entspricht genau den bereits oben angeführten Erwartungen.

Die Säure wird im Thermostaten bis zu constantem Gewicht erhitzt. Nachdem bei 100° das Krystallwasser ausgetrieben worden ist, bleibt sie bis gegen 120° unverändert, von da an nimmt sie aber langsam an Gewicht ab, rascher bei 130—140° und bei 150° entspricht der Gewichtsverlust genau der für den Austritt von 1 Molekül Wasser und 2 Molekül Kohlensäure berechneten Abnahme.

0,4964 *gr* lufttrockene Substanz verloren bei 150° 0,1927 *gr* an Gewicht.

Berechnet für Austritt von		Gefunden
$2\,CO_2 + H_2O$	... 38,82	38,82 %

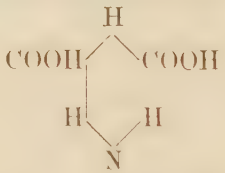
Von nun ab bleibt das Gewicht constant. Es ist mithin die Pyridintetracarbonsäure nach der Gleichung:

$$C_5H(COOH)_4N = C_5H_3(COOH)_2N + 2\,CO_2$$

in eine Dicarbonsäure übergegangen.

Dieselbe wird nach obiger Auseinandersetzung jedenfalls unter Verlust der beiden α-Carboxyle entstanden sein und somit die $\beta\beta'$-Dicarbonsäure darstellen. Absolut sicher folgt dies daraus, dass sie mit *keiner* der ihrer Constitution nach bekannten Isomeren *identisch* ist und ebensowenig mit der Isocinchomeronsäure, welche nach dem zweiten Theil dieser Arbeit die $\alpha\beta'$-Säure darstellt. Es bleibt also hiernach für diese neue Säure als letzte der 6 möglichen Isomeren nur ihre Constitution als *$\beta\beta'$-Derivat* übrig.

Symmetrische Pyridindicarbonsäure oder Dinicotinsäure.



Das durch Erhitzen der Tetracarbonsäure entstandene Product ist in Wasser schwer löslich. Es hat einen Stich in's Graue, der auch nach oftmaligem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser nicht verschwindet. Rein weiss erhält man die Säure auf folgende, etwas bequemere Weise.

Analog wie die Chinolinsäure=$\alpha\beta$-Pyridindicarbonsäure mit Eisessig gekocht in Nicotinsäure übergeht, verwandelt sich unter gleichen Bedingungen die quasi als Doppelchinolinsäure aufzufassende $\alpha\beta\alpha'\beta'$-Pyridintetracarbonsäure in die Dinicotinsäure.

Man übergiesst die Tetracarbonsäure mit Eisessig und erhitzt. Alsbald erhält man eine klare Lösung, die bei weiterem Erhitzen anfängt zu schäumen, und in diesem Zustande auch nach Entfernung der Gaslampe noch einige Zeit verbleibt.

Die wieder ruhig gewordene Flüssigkeit geräth bei erneuter Wärmezufuhr nur in ein gleichmässiges Sieden und enthält dann ausschliesslich die gebildete Dicarbonsäure. Letztere scheidet sich beim Erkalten als krystallinisches Pulver ab, das nur noch einen Stich in's Gelbe hat.

Zur Reinigung übergiesst man dasselbe mit heissem Wasser, setzt unter Kochen so lange Eisessig zu, bis alles in Lösung gegangen ist und lässt erkalten. Das resultirende Product ist rein weiss, krystallinisch und erweist sich unter dem Mikroskope als ein Aggregat von kleinen Schüppchen.

In Alkohol und Aether sind dieselben fast unlöslich, ebenso nur äusserst schwer löslich in reinem Wasser. Leicht werden sie von Essigsäure und verdünnter Salzsäure aufgenommen. Unter keinen Umständen bindet diese Dicarbonsäure Krystallwasser.

Für die Analyse I wurde eine aus Pyridintetracarbonsäure durch Erhitzen und Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser erhaltene Pyridindicarbonsäure verwendet. Für die Analyse II wurden beide Operationen unter Anwendung von Eisessig vorgenommen.

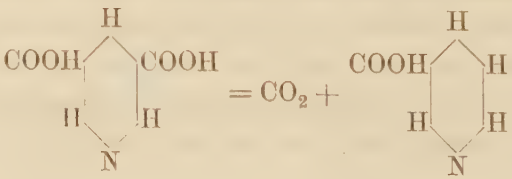
I. 0,1431 *gr* lufttrockene Substanz gaben 0,2628 *gr* Kohlensäure und 0,0517 *gr* Wasser.

II. 0,1406 *gr* lufttrockene Substanz lieferten 0,2588 *gr* Kohlensäure und 0,0400 *gr* Wasser.

	Berechnet für $C_5H_3(COOH)_2N$ —	Gefunden I.	II.
C	50,29	50,03	50,14 %
H	2,99	3,97	3,10 „

Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Röhrchen bleibt die Dinicotinsäure selbst bei 280° noch fest und färbt sich dabei nur dunkel. Sie besitzt somit unstreitig von allen isomeren Pyridindicarbonsäuren den höchsten Schmelzpunkt, obschon derselbe nicht genau bestimmt werden konnte.

Erhitzt man die Säure vorsichtig zwischen zwei Uhrgläsern, so entsteht ein feinkrystallinisches, weisses Sublimat. Dasselbe bildet sich auch, wenn man sie im Röhrchen analog behandelt, wobei sie unter Aufschäumen und starker Bräunung schmilzt. In beiden Fällen ist, wie zu erwarten, Nicotinsäure entstanden. Die so erhaltenen Producte konnten wegen der geringen Menge der zu Gebote stehenden Substanz nur einmal umkrystallisirt werden und zeigten daher den noch etwas zu niedrigen Schmelzpunkt 225° (gegen Nicotinsäure 228°). Da sie aber auch das für dieselbe characteristische grüne, unlösliche Kupfersalz liefern, so ist an ihrer Identität mit Nicotinsäure nicht zu zweifeln. Dieser Vorgang entspricht der Gleichung:



Von den Salzen der $\beta\beta'$-Säure sind die der Schwermetalle meist unlöslich, die der Erdalkalien dagegen leicht löslich.

Mit neutraler Lösung der Säure geben Quecksilberoxydul- und Silbersalze weisse, voluminöse Niederschläge, die beim Kochen dicht und krystallinisch werden. Bleisalze geben sofort eine krystallinische, Quecksilberoxyd und Zinnsalze eine weisse, feinpulverige Fällung. Das Eisenoxydsalz ist in der Kälte weiss, gekocht wird es unter Zersetzung rothbraun. Kupferacetat erzeugt bisweilen erst nach langem Kochen einen blauen Niederschlag, der einmal gefallen, so gut wie unlöslich in Wasser ist.

Analysirt wurde das Blei- und das Silbersalz.

Das Silbersalz

$$C_5H_3(COOAg)_2N + 1^1/_2H_2O$$

fällt als ein weisser voluminöser Niederschlag, der beim Kochen krystallinisch wird. Bei längerem Stehen am Lichte schwärzt er sich. Er enthält $1^1/_2$ Molekül Wasser, die er bei 120° abgiebt.

0,1560 *gr* lufttrockene Substanz verloren 0,0095 *gr* Wasser.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_5H_3(COOAg)_2N + 1^1/_2H_2O$	
H_2O	6,61	6,08 %

I. 0,1462 *gr* wasserfreie Substanz gaben 0,0824 *gr* Silber.

II. 0,1348 *gr* wasserfreie Substanz gaben 0,0763 *gr* Silber.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_5H_3(COOAg)_2N$	I.	II.
Ag	56,69	56,36	56,60 %

Bleisalz

$$C_5H_3\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}PbN + 2H_2O.$$

Aus neutraler Lösung der $\beta\beta'$-Pyridindicarbonsäure fällt es als weisser krystallinischer, in Wasser fast ganz unlöslicher Niederschlag. Es enthält 2 Moleküle Krystallwasser, die es bei 120° abgiebt.

0,2296 *gr* lufttrockene Substanz gaben 0,0196 *gr* Wasser.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_5H_3\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}>PbN + 2H_2O$	
H_2O	8,82	8,54 %

0,2100 *gr* wasserfreie Substanz gaben 0,0349 *gr* Bleioxyd und 0,0850 *gr* Blei.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_5H_3\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}>PbN$	
Pb	55,64	55,90 %

Auch mit Salzsäure und Platinchlorid vereinigt sich diese Säure zu gut krystallisirenden Verbindungen; dieselben werden indessen schon durch Wasser zerlegt.

Salzsaures Salz

$C_5H_2(COOH)_2N, HCl + 2H_2O.$

$\beta\beta'$-Pyridindicarbonsäure wird in der gerade hinreichenden Menge concentrirter Salzsäure gelöst. Nach dem Erkalten erhält man Kryställchen, die, nochmals aus Salzsäure umkrystallisirt, unter dem Mikroskope als glänzende Nadeln erscheinen. Uebergiesst man sie mit Wasser, so werden sie sofort trübe, indem die farblosen Nadeln des Chlorhydrates in ein Aggregat mikroskopischer Schüppchen der freien Pyridindicarbonsäure zerfallen, während die Salzsäure im Wasser nachzuweisen ist.

0,1006 *gr* lufttrockene Substanz gaben 0,0590 *gr* Chlorsilber.

Berechnet für	Gefunden
$C_5H_3(COOH)_2N, HCl + 2H_2O$	
HCl 15,20	14,91 %

Bei 100° verliert das Salz mit dem Wasser alle Salzsäure, indem $\beta\beta'$-Pyridindicarbonsäure zurückbleibt.

0,1391 *gr* lufttrockene Substanz verloren 0,0420 *gr* an Gewicht.

Berechnet für Verlust an $HCl + 2H_2O$	Gefunden
$HCl + 2H_2O$... 30,27	30,41 %

Platindoppelsalz

$[C_5H_3(COOH)_2N, HCl]_2PtCl_4.$

Man erhält dasselbe beim langsamen Eindunsten der mit überschüssigem Platinchlorid versetzten Lösung der

$\beta\beta'$-Pyridindicarbonsäure in Salzsäure. Es krystallisirt in orangerothen Nadeln, die sich mit Wasser zersetzen und ebenfalls die weisse Säure regeneriren. Bei 100° bleibt sein Gewicht constant. Auch zu Folge der Analyse enthält es kein Krystallwasser.

0,1351 *gr* lufttrockene Substanz gaben 0,0353 *gr* Platin.

	Berechnet für	Gefunden
$[C_5H_3(COOH)_2N, HCl]_2PtCl_4$		
Pt	26,44	26,13 %

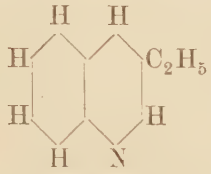
Nach allen vorstehend angeführten Eigenschaften dieser Säure, die sich ihrer Bildungsweise zufolge als $\beta\beta'$-Dicarbonsäure des Pyridins zu erkennen giebt, ist dieselbe nicht mit der von *Weidel* und *Herzig* (l. c.) beschriebenen Isocinchomeronsäure identisch. Es könnten in dieser letzteren schon hiernach die beiden Carboxylgruppen nur noch die $\alpha\beta'$-Stellung zum Stickstoff einnehmen.

Durch die Synthese der $\alpha\beta'$-Dicarbonsäure des Pyridins, die den zweiten Theil dieser Arbeit bildet, ist diese Ansicht in vollem Masse bestätigt worden.

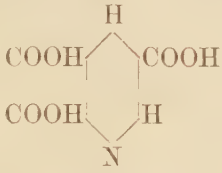
Bevor ich aber auf die Besprechung dieses Themas eingehe, möchte ich noch vorher auf eine Beobachtung von *C. Riedel*[1]) hinweisen, die in Anbetracht vorliegender Arbeit anders gedeutet werden muss, umsomehr als in derselben, nach *Riedel*'s Deutung der Thatsachen, allein noch ein Grund gefunden werden könnte, die Natur der Isonicotinsäure als γ-Carboxylpyridin zu bezweifeln.

[1]) Ber. 16. 1613.

Riedel hat nämlich aus einem β-Aethylchinolin, welchem unzweifelhaft folgende Constitutionsformel zukommt:



zunächst eine Chinolincarbonsäure und sodann eine Pyridintricarbonsäure erhalten, welch' letztere hiernach ebenso unzweifelhaft folgendermassen constituirt ist:



Diese spalte nun gegen 150° Kohlendioxyd ab, werde weich, erhitze man sie höher, so erstarre sie wieder vollständig, schmelze sodann bei 275° noch nicht und „dürfte somit in die γ-Pyridinmonocarbonsäure übergegangen sein", wonach letztere, also die Isonicotinsäure, das Carboxyl nur in der α- oder β-Stellung, nicht aber in der γ-Stellung zum Stickstoff enthalten könne. Zu dieser Vermuthung, dass nämlich Isonicotinsäure entstanden sei, ist *Riedel,* wie es scheint, nur durch den ausserordentlich hohen Schmelzpunkt der aus $\alpha\beta_1\beta'$-Tricarbonsäure entstandenen Säure von niederer Basicität gelangt. In der That schmelzen alle damals bekannten Dicarbonsäuren bei viel niederer Temperatur und eine Analyse hat *Riedel* wegen mangelnden Materials nicht ausführen können. Es war daher erklärlich, dass die betreffende Säure für die erst über 300° schmel-

zende Isonicotinsäure angesehen wurde. Jetzt aber erscheint diese Beobachtung in einem anderen Lichte.

Da die $\beta\beta'$-Dicarbonsäure hierin der Isonicotinsäure vollkommen gleicht und in ganz analoger Weise aus α-$\beta\beta'$-Tricarbonsäure wie aus $\alpha\alpha'\beta\beta'$-Tetracarbonsäure entstehen muss, so ist es nunmehr unzweifelhaft, dass diese vermeintliche Isonicotinsäure unsere $\beta\beta'$-Dicarbonsäure gewesen ist.

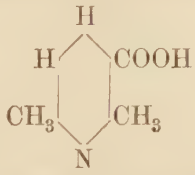
Die Beobachtung *Riedel*'s steht daher jetzt nicht mehr im Widerspruche mit den zahlreichen Thatsachen, denen zufolge die Isonicotinsäure der γ-Reihe zugehören muss.

II.

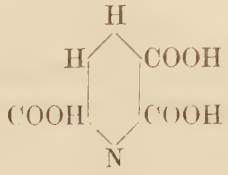
$\alpha\beta'$-Pyridindicarbonsäure = Isocinchomeronsäure.

Wurde zur Darstellung der Dinicotinsäure symmetrische Lutidindicarbonsäure in $\alpha\alpha'\beta\beta'$-Tetracarbonsäure verwandelt und diese durch Abspaltung der beiden $\alpha\alpha'$-Carboxyle in die $\beta\beta'$-Dicarbonsäure übergeführt, so schien die Gewinnung der $\alpha\beta'$-Dicarbonsäure auf ganz ähnliche Weise ausführbar zu sein.

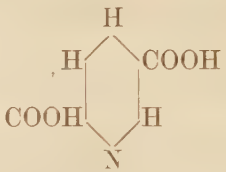
Das Ausgangsmaterial lieferte wiederum die Lutidindicarbonsäure *Engelmann*'s (l. c.) resp. der Aether derselben. Gelang es, diese Substanz in eine Monocarbonsäure durch Abspaltung einer Carboxylgruppe überzuführen, so musste dieselbe folgende Constitution besitzen:



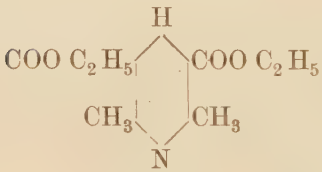
und oxydirt eine $\alpha\alpha'\beta'$-Pyridintricarbonsäure liefern:



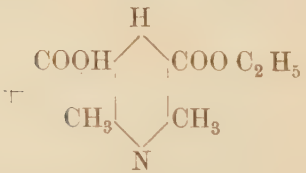
Es war dann ferner zu erwarten, dass diese Tricarbonsäure durch geeignete Spaltung jene Carboxylgruppe verlieren müsste, die benachbart zum Stickstoff und zum β'-Carboxyl steht, mit anderen Worten, dass $\alpha\beta'$-Pyridindicarbonsäure resultiren würde:



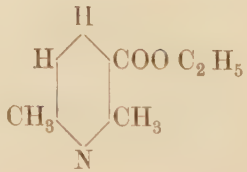
Die zuerst nothwendige Umwandlung des Lutidindicarbonsäureäthers in die Monocarbonsäure war auf zweierlei Arten möglich. Zuerst würde man durch *partielles* Verseifen zu einer Aethersäure gelangen können,



$$+ H_2O = C_2H_5OH +$$



die beim Erhitzen die Carboxylgruppe abspalten und in den Ester:

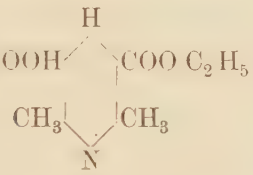


übergehen sollte. Letzterer wäre dann zur gewünschten Monocarbonsäure zu verseifen.

Sodann konnte der Lutidindicarbonsäureester sogleich *vollständig* zur Dicarbonsäure verseift und diese durch Erhitzen in die Monocarbonsäure übergeführt werden.

Im Hinblick auf die günstigen Resultate, die *R. Michael*[1]) bei seinen analogen Versuchen erhielt, den Collidindicarbonsäureester in die Collidinmonocarbonsäure vermittelst ihres sauren Aethers überzuführen, wurde anfangs der zuerst angegebene Weg betreten.

Lutidindicarbonäthersäure.



Lutidindicarbonsäureäther wurde mit der einem Molekül entsprechenden Menge von alkoholischem Kali am Wasserbad gekocht, nach 4—5 stündigem Erhitzen der Alkohol abdestillirt, die getrocknete Substanz in Wasser eingetragen und die in Lösung gegangenen Kalisalze von dem unangegriffenen Aether, dessen Menge fast ein Drittel der angewandten Substanz betrug, abfiltrirt. In dem Filtrate musste sich aber nicht nur das Kalisalz des Lutidindicarbonsäuremonoäthyläthers, sondern auch, entsprechend der bedeutenden Menge unangegriffenen Dicarbonsäureäthers, eine beträchtliche Menge des Kalisalzes der

[1]) Ann. Chem. Pharm. 225. 121.

Lutidindicarbonsäure befinden. Das Filtrat wurde mit der auf das verwendete alkoholische Kali berechneten Menge Salzsäure versetzt und unbeschadet der sofort entstehenden dicken, weissen Fällung zur Trockene verdampft. Das resultirende Product wurde mit absolutem Alkohol extrahirt, um vom Chlorkalium zu trennen, wobei auch der grösste Theil der gebildeten Dicarbonsäure zurückblieb. Aus dem Filtrat wurde der Alkohol durch Abdestilliren entfernt und dem schwach gelblichen, Dicarbonsäure und Aethersäure enthaltenden Rückstande, letztere, welche in Wasser leichter löslich ist, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser entzogen und auf diese Weise rein erhalten. Sie bildet lange, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind, bei 131° schmelzen und kein Krystallwasser enthalten.

0,2130 *gr* lufttrockene Substanz lieferten 0,4596 *gr* Kohlensäure und 0,1127 *gr* Wasser.

	Berechnet für $C_5 NH \begin{matrix} COO\,C_2H_5 \\ COOH \\ (CH_3)_2 \end{matrix}$	Gefunden
C	59,19	58,82 %
H	5,82	5,86 „

Die Aethersäure fällt in neutraler Lösung aus Quecksilberoxyd, Blei- und Silbersalzen weisse voluminöse, aus Quecksilberoxydulsalzen, weisse feinpulverige Niederschläge, die sich durch Kochen nicht verändern. Kupfersalze erzeugen eine undeutlich krystallinische, hellblaue Fällung, welche sich beim Kochen zu einer schmierigen, grünen

Masse zusammenballt und beim Erkalten wieder erstarrt. Eisenoxydsalze erzeugen einen weissen Niederschlag, der an der Luft bald gelb wird. Eisenoxydulsalze und Salze der alkalischen Erden werden nicht verändert. Mit Salzsäure giebt der saure Aether ein gut krystallisirendes

Chlorhydrat $C_5 NH \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOH \\ (CH_3)_2 \end{matrix} HCl + 2H_2O$

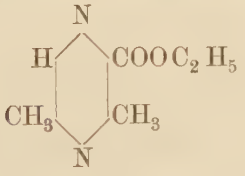
Löst man die Aethersäure in überschüssiger heisser Salzsäure und lässt die Lösung langsam erkalten, so scheiden sich kleine, gut ausgebildete, farblose Krystalle ab, die unter dem Mikroskope als kurze, dicke Säulen erscheinen. Dieselben sind in Wasser sehr leicht löslich und schmelzen in ihrem Krystallwasser etwa bei 90 °. Das Salz ist luftbeständig.

0,1524 *gr* lufttrockene Substanz lieferten 0,0736 *gr* Chlorsilber.

	Berechnet für $C_5NH\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOH \\ (CH_3)_2 \end{matrix} HCl + 2H_2O$	Gefunden
Cl	 12,01	11,94 %

Wie zu erwarten verliert diese Aethersäure beim Erhitzen ein Molekül Kohlensäure und geht über in den

Lutidinmonocarbonsäureäther



Zu diesem Zwecke wurde die Aethersäure im Fractionirkolben erhitzt. Die Substanz schmolz ganz glatt und fieng dann an zu schäumen, um endlich in ein ruhiges Sieden zu gerathen. Sowie dieser Punkt erreicht war, wurde das Kölbchen von bekanntem Gewicht, das mit 1 *gr* der Aethersäure beschickt war, wieder gewogen.

Der Gewichtsverlust betrug 0,32 *gr*, der Verlust für 1 Mol. Kohlensäure:

	Berechnet	Gefunden
CO_2	32,7	32,0 %

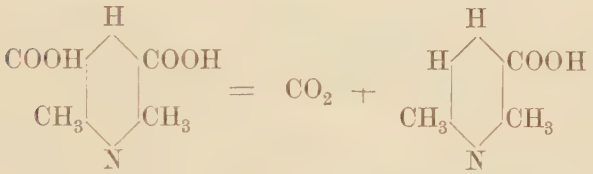
Aus diesen genügend stimmenden Zahlen ergiebt sich, dass der Körper wirklich unter Verlust von 1 Mol. Kohlensäure in den Lutidinmonocarbonsäureäther übergegangen ist.

Beim Destilliren gieng der Hauptmasse nach gegen 236° ein fast farbloses Oel über, das lutidinähnlich roch und nicht zum Erstarren zu bringen war. Ein ganz scharfer Siedepunkt war auch bei nochmaligem Destilliren nicht zu beobachten, so dass die Angabe desselben als bei 236° nur mit Reserve gemacht werden kann. Zu weiteren Reinigungsversuchen reichte die geringe Menge des Oeles nicht hin.

Nicht als ob die Abspaltung der Kohlensäure aus der Aethersäure nicht glatt genug verliefe, — aber diese letztere selbst wird nur in sehr geringer Menge gewonnen. Denn wie schon aus dem obigen zu ersehen ist, verläuft die Verseifung nur unvollständig, d. h. es geht nur ein Theil des Dicarbonsäureäthers in Aethersäure über, während sogleich ein grosser Theil zur Dicarbonsäure verseift wird und ein Theil des Ausgangsmaterials unangegriffen bleibt.

Ausserdem bringt die Trennung der Aethersäure von der Dicarbonsäure, sowie die ganze Manipulation viele Verluste mit sich.

Es wurde daher die zweite der bereits oben angedeuteten Methoden versucht, die Dicarbonsäure durch Destillation direct in die Monocarbonsäure im Sinne der folgenden Gleichung überzuführen:



Es wurde also Lutidindicarbonsäureäther nach *Engelmann*[1]) direct vollständig verseift und durch Zusatz von Salzsäure die Dicarbonsäure ausgefällt. Bei Anwendung grösserer Mengen begegnet man hierbei dem Uebelstande, dass die ziemlich voluminös fallende Säure nur schwierig auszuwaschen ist. Eine kleine Modification des Verfahrens beseitigt diese Unbequemlichkeit.

Sowie die Säure ausgefällt war, wurde erhitzt und solange conc. Salzsäure hinzugegeben, bis sich alles gelöst hatte. Beim Erkalten fiel die Säure fast vollständig als ihr schön krystallisirtes salzsaures Sals aus, das sich gut absetzte. Abfiltrirt, etwas gewaschen und auf 150° erhitzt, hinterliess es die reine Säure, wie schon *Engelmann* angegeben hat.

[1]) Ann. Chem Pharm. 231. 51.

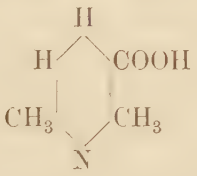
Dieselbe wird in Partien von etwa 15 *gr*, fein gepulvert, mit russender Flamme in kleinen tubulirten Retorten im Wasserstoffstrom erhitzt. Letztere münden in tubulirte Vorlagen, die, um jedem Verlust vorzubeugen, noch mit je einer kleinen Vorlage versehen sind. In Folge des schlechten Wärmeleitungsvermögens der pulverigen Säure schmilzt dieselbe nicht glatt, so dass stets erst nach einiger Zeit die ganze Masse verflüssigt ist. Ist dies aber einmal erreicht, so vollendet sich die Kohlensäureentwicklung in der dunklen, zähen Flüssigkeit auch nach Entfernung der Gaslampe von selbst.

In die Vorlage destillirt ein fast farbloses oder gelbliches, sehr dickes Oel, das nach einiger Zeit erstarrt, zugleich aber auch eine mit demselben nicht mischbare, leichte Flüssigkeit, die sich schon durch den Geruch als Lutidin zu erkennen giebt. Die in den Retorten zurückbleibenden Partieen erstarren zu einer schwarzen, pechartigen Masse. Dieselbe wird mit heissem Wasser aufgenommen, mit Thierkohle entfärbt, filtrirt und stark eingeengt. Der in der Vorlage erstarrte Theil wird ebenfalls in Wasser gelöst und zuerst das Lutidin durch Destillation mit Wasserdampf entfernt. Aus beiden Partieen erhält man dieselbe Monocarbonsäure; es wurden daher beide Theile in der Folge vereint verarbeitet.

Die Menge der über Schwefelsäure ausgeschiedenen Krystalle ist indess gegenüber der syrupösen Mutterlauge so gering, dass von einer directen Isolirung und Reinigung derselben abzusehen ist. Zweckmässiger führt man die Gesammtmenge durch Zusatz von conc. Salzsäure in das unten zu beschreibende, schwerer lösliche und besser krystallisirende Chlorhydrat über. Dasselbe

scheidet sich nach vorsichtigem Einengen der salzsauren Flüssigkeit beim Erkalten aus und kann durch scharfes Absaugen, Waschen mit ganz wenig Wasser und schliesslich durch Abpressen am Thonteller rein erhalten werden. Zur Gewinnung der reinen Monocarbonsäure wird ein Theil dieses Salzes in Wasser gelöst und solange Silberoxyd hinzugesetzt, als noch Salzsäure in der Lösung nachzuweisen ist. Aus dem Filtrate wird das spurenweise in Lösung gegangene Silberoxyd durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, das Filtrat vom Schwefelsilber stark eingeengt und über Schwefelsäure stehen gelassen. Nach einigen Tagen krystallisirt die reine

Lutidinmonocarbonsäure = $\alpha\alpha'$-Dimethylnicotinsäure



in feinen, farblosen, glänzenden Nadeln aus. Nochmals umkrystallisirt zeigt sie den constanten Schmelzpunkt 160°. In Wasser ist sie sehr leicht löslich, daher nur unter erheblichen Verlusten zu reinigen. Sie schmeckt und reagirt schwach sauer und verliert über Schwefelsäure kein Wasser.

Der Analyse zu Folge enthält diese Lutidinmonocarbonsäure trotzdem 1/2 Mol. Wasser, genau wie diess *Engelmann* für die entsprechende Dicarbonsäure fand.[1])

0,1450 *gr* lufttrockene Substanz ergaben 0,3201 *gr* Kohlensäure und 0,0803 *gr* Wasser.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 231. 51.

	Berechnet für	Gefunden

$$C_5H_2\begin{matrix}COOH\\(CH_3)_2\end{matrix}N + {}^1/_2\,H_2O$$

C	60,00	60,20 %
H	6,25	6,13 „

Die meisten Salze dieser Säure sind, wie die der meisten mehrfach methylirten Pyridinmonocarbonsäuren, leicht löslich; unlöslich ist gar keines.

Nur in concentrirter, neutraler Lösung fällt sie Blei- und Silbersalze als weisse, undeutlich krystallinische, in Wasser lösliche Niederschläge, Quecksilberoxydulsalze geben weisse, sogleich schwarz werdende, Quecksilberoxydsalze weisse, voluminöse Fällungen, die sich beim Kochen gut absetzen. Die übrigen Salze der Schwermetalle, sowie die der alkalischen Erden werden nicht verändert. Mit Salzsäure und Platinchlorid bildet sie besser krystallisirende Verbindungen. Genauer untersucht wurden folgende Salze:

Silbersalz $C_5H_2\begin{matrix}COOAg\\(CH_3)_2\end{matrix}N.$

Wird aus concentrirter, neutraler Lösung der Säure durch ebenfalls concentrirte Silbernitratlösung als weisser, undeutlich krystallinischer Niederschlag gefällt, der etwas lichtempfindlich ist, und sich in Wasser ziemlich bedeutend löst. Es wird daher rasch abfiltrirt und mit verdünntem Alkohol gewaschen. Das lufttrockene Salz bildet ein weisses, wasserfreies Pulver.

0,1586 *gr* lufttrockenes Salz lieferten 0,2147 *gr* Kohlensäure, 0,0464 *gr* Wasser und 0,0671 *gr* Silber.

	Berechnet für $C_5H_2\begin{matrix}COOAg\\(CH_3)_2\end{matrix}N$	Gefunden
C	37,20	36,98 %
H	3,10	3,21 „
Ag	41,86	42,30 „

Die bestcharakterisirte und daher auch, wie schon oben erwähnt, zur Reinigung der rohen Monocarbonsäure am meisten geeignete Verbindung ist das

Salzsaure Salz

$$C_5H_2\begin{matrix}COOH\\(CH_3)_2\end{matrix}N, HCl$$

Schon bei Besprechung der Säure wurde erwähnt, dass die syrupöse, nur Spuren von Krystallisation zeigende Rohsäure nach Zusatz von Salzsäure beim Eindunsten langsam, aber in reichlicher Menge Kryställchen abscheidet, die, unter dem Mikroskope betrachtet, kleine Prismen bilden. Sie sind zwar in Wasser sehr leicht löslich, aber doch luftbeständig. Bei höherer Temperatur geben sie Salzsäure ab, verflüchtigen sich aber dabei zugleich unter theilweiser Zersetzung.

0,1638 *gr* lufttrockene Substanz lieferten 0,1234 *gr* Chlorsilber.

	Berechnet für $C_5H_2\begin{matrix}COOH\\(CH_3)_2\end{matrix}N, HCl$	Gefunden
Cl	18,93	18,61 %

Platindoppelsalz.

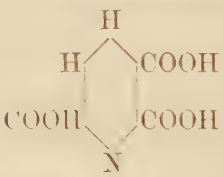
$$\left(C_5H_2\begin{matrix}COOH\\(CH_3)_2\end{matrix}N, HCl\right)_2 PtCl_4 + 2H_2O$$

Die salzsaure Lösung der Monocarbonsäure wird mit wässerigem Platinchlorid versetzt, stark eingeengt und zur Krystallisation gestellt. Nach einiger Zeit scheiden sich kleine, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, orangegelbe Nädelchen ab, die, abgepresst, ein citronengelbes Pulver liefern. Bei 120° verliert das Salz sein Krystallwasser, höher erhitzt bläht es sich auf und schmilzt unter Entwicklung von Geruch nach Lutidin.

0,1430 *gr* lufttrockene Substanz gaben 0,0074 *gr* Wasser und 0,0375 *gr* Platin.

	Berechnet für	Gefunden
$\left(C_5H_2\begin{matrix}COOH\\(CH_3)_2\end{matrix}N,HCl\right)_2PtCl_4+2H_2O$		
H_2O	4,81	5,17 %
Pt	26,01	26,22 „

$\alpha\alpha'\beta'$-Pyridintricarbonsäure.



Die zu Pyridintricarbonsäure zu oxydirende Lutidinmonocarbonsäure wurde, weil ihre Reindarstellung wegen ihrer Leichtlöslichkeit in grössern Mengen schwierig und verlustreich ist, stets in Form ihres besser krystallisirenden salzsauren Salzes angewandt. Dasselbe wurde im Wasser gelöst, mit Kali neutralisirt und mit der, 4 Molekülen Kaliumpermanganat entsprechenden Menge 5 %iger Chamäleonlösung auf die übliche Weise auf dem Wasserbade behandelt. Nach 2tägigem Erwärmen trat Entfärbung ein.

Die Oxydation geht im Sinne der folgenden Gleichung vor sich:

$$C_5H_2N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\COOH\end{matrix} + 3\,O_2 = C_5H_2N\begin{matrix}COOH\\COOH\\COOH\end{matrix} + 2\,H_2O$$

Vom gebildeten Braunstein wurde abfiltrirt, die Lösung etwas eingedampft und die vom salzsauren Salz der Lutidinmonocarbonsäure stammende Salzsäure durch Schütteln mit Silberoxyd entfernt. Sodann wurde mit Essigsäure schwach angesäuert und eine Lösung von Bleizucker zugefügt, das niederfallende feinpulverige Bleisalz abfiltrirt, ausgewaschen, in wässeriger Suspension mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat vom Schwefelblei stark eingeengt. Hierbei schied sich zuerst ein kalihaltiges Product in feinen verfilzten Nädelchen aus, das aus einem weiter unten zu besprechenden Kalisalz der Tricarbonsäure bestand. Dasselbe wurde sorgfältig entfernt und die Lösung weiter eingeengt. Indess war der rückständige dicke Syrup auch nach langem Stehen nicht zum Krystallisiren zu bringen. Da er sich als kalihaltig erwies, wurde er mit Wasser verdünnt und in neutraler Lösung mit Silbernitrat im Ueberschuss gefällt. Wurde das entstandene Silbersalz genau wie das obige Bleisalz behandelt, so erhielt man nach Entfernung des Schwefelsilbers wiederum eine dicke Flüssigkeit, die zwar kalifrei, aber trotzdem nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Indess fielen bei vorsichtigem Zusatz von absolutem Alkohol feine, luftbeständige und nicht zerfliessliche Blättchen nieder, welche, der Analyse zufolge, die reine Tricarbonsäure darstellen. Dieselbe enthält 2 Moleküle Wasser und ist wohl die von

allen Pyridintricarbonsäuren am leichtesten in Wasser lösliche. Sie ist luftbeständig, wird von Alkohol und Aether nur schwer aufgenommen und schmeckt und reagirt stark sauer.

0,1267 *gr* lufttrockene Substanz gaben 0,1790 *gr* Kohlensäure und 0,0464 *gr* Wasser.

	Berechnet für $C_5H_2(COOH)_3N + 2H_2O$	Gefunden
C	38,86	38,43 %
H	3,64	4,06 „

Die $\alpha\alpha'\beta'$-Pyridintricarbonsäure schmilzt etwas über 100° im Krystallwasser und fängt bald darauf zu schäumen an, indem sie Wasser abgiebt. Bei 120° wird die Flüssigkeit ruhig, entwickelt aber bei ca. 130° wieder Gase und zersetzt sich bei 240° vollständig.

Leider war die Menge der so erhaltenen krystallisirten Säure überaus gering. Zwar fielen auf erneuten Zusatz von Aether zu der Mutterlauge weitere Mengen derselben, aber amorph nieder: die Hauptmenge konnte überhaupt nicht gefällt werden.

Trotzdem enthielt dieser Syrup ziemlich reine Säure, wie die Analyse des aus demselben dargestellten Kalk- und Bleisalzes bewies.

Neutrales Kalksalz.

$$C_5H_2N\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\!\!>\!Ca\quad Ca\!<\!\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\,C_5H_2N + 2H_2O$$

$$COO - Ca - COO$$

Dasselbe fällt aus neutraler Lösung der Pyridintricarbonsäure auf Zusatz von Chlorcalcium in der Hitze als

weisses, in Wasser fast unlösliches Pulver. Es enthält zwei Moleküle Krystallwasser, die es leicht bei 120° abgiebt.

0,1623 *gr* lufttrockene Substanz verloren 0,0197 *gr* Wasser.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_4O_{12}N_2Ca_3 + 2H_2O$	
H_2O	11,84	12.13 %

0,1426 *gr* wasserfreie Substanz gaben 0,0440 *gr* Calciumoxyd.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_4O_{12}N_2Ca_3$	
Ca	22,38	22,03 %

Bleisalz.

$$C_5H_2N \begin{matrix} COO \\ COO \end{matrix} \!\!> Pb\,Pb <\!\!\begin{matrix} COO \\ COO \end{matrix} \; C_5H_2N + 2^1/_2\,H_2O$$

$$COO - Pb - COO$$

Fällt aus neutraler Lösung der Tricarbonsäure durch Bleiacetat als weisser, feinpulveriger Niederschlag, der im Wasser fast unlöslich ist. Es enthält $2^1/_2$ Moleküle Krystallwasser, die bei 130° ausgetrieben werden.

0,1709 *gr* lufttrockene Substanz verloren 0,0079 *gr* Wasser.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_4O_{12}N_2Pb_3 + 2^1/_2H_2O$	
H_2O	4,96	4,62 %

0,1630 *gr* wasserfreie Substanz lieferten 0,0130 *gr* Bleioxyd und 0,0988 *gr* Blei.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_4O_{12}N_2Pb_3$	
Pb	59,88	60,00 %

In neutraler Lösung fällt die Säure aus Quecksilberoxydul- und Silbersalzen weisse, voluminöse, lichtempfindliche Niederschläge, die sich beim Kochen gut absetzen. Durch Zinnchlorür wird ein, im Ueberschusse dieses Salzes löslicher, feinpulveriger Niederschlag gefällt. Kupferacetat erzeugt bei längerem Kochen eine schwache, olivgrüne Fällung, die nach längerem Stehen braun wird. Eisenoxydsalze geben einen weissen, bald gelb werdenden Niederschlag, Eisenoxydulsalze eine carminrothe Färbung, die nach längerem Stehen an der Luft einen Stich in's Gelbe erhält. Das Barytsalz ist feinkörnig und in Wasser kaum löslich.

Das bereits oben erwähnte, bei der Darstellung der Säure aus dem mit Schwefelwasserstoff zersetzten Bleiniederschlage sich zuerst abscheidende, in schönen Nädelchen krystallisirende Product ist zufolge seines beim Umkrystallisiren constant bleibenden Kaligehaltes ein etwas complizirtes

saures Kalisalz

$$2\,C_5H_2(COOH)_3N + C_5H_2\begin{matrix}(COOH)_2\\COOK\end{matrix}N + 5\,H_2O$$

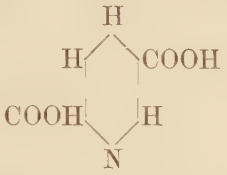
Dasselbe ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich und verliert bei 120° sein Krystallwasser.

I. 0,1663 *gr* lufttrockene Substanz gaben 0,0195 *gr* Wasser und 0,0149 *gr* Kaliumcarbonat.

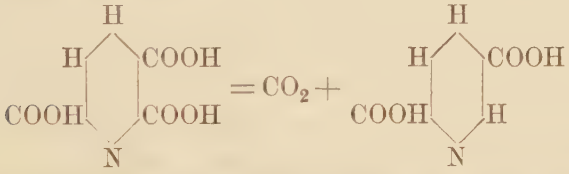
II. 0,1293 *gr* lufttrockene Substanz gaben 0,0112 *gr* Kaliumcarbonat.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{24}H_{14}O_{18}N_3K + 5\,H_2O$	I.	II.
H_2O	11,82	11,72	—
K	5,12	5,05	4,87

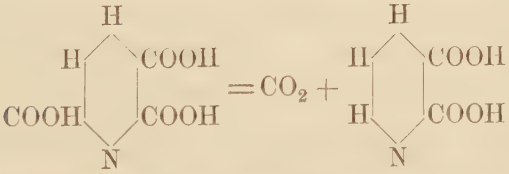
$\alpha\beta'$-Pyridindicarbonsäure oder Isocinchomeronsäure.



Die Umwandlung der $\alpha\alpha'\beta'$-Tricarbonsäure in eine Dicarbonsäure konnte möglicher Weise in doppeltem Sinne verlaufen, sofern nämlich von den beiden in α-Stellung zum Stickstoff befindlichen Carboxylgruppen entweder das dem β'-Carboxyl benachbarte, als α' bezeichnete, oder das dem erstern gegenüberstehende, als α bezeichnete Carboxyl eliminirt werden konnte. Im ersteren Falle müsste *$\alpha\beta'$-Säure* resultiren,



die sich als *identisch* mit der *Weidelschen Isocinchomeronsäure* zu erweisen hätte, im letzteren Falle müsste aber die $\alpha'\beta'$-Dicarbonsäure = Chinolinsäure erhalten werden.



Thatsächlich tritt die schon a priori wahrscheinlichere erste Reaction ausschliesslich ein. Es ist *nie* das Auftreten von Chinolinsäure, die ja am Schmelzpunkte (222°—225°)

und am Habitus ihrer kleinen prismatischen Krystalle leicht zu erkennen gewesen wäre, beobachtet worden.

Es wurde bereits erwähnt, dass die reine Pyridintricarbonsäure schon über 130° Kohlensäure abzuspalten beginnt und gegen 240°, also ungefähr bei dem Zersetzungspunkt der Isocinchomeronsäure, vollständig in Pyridin und Kohlensäure zerfällt. Indess war es nicht möglich, die Abspaltung von Kohlensäure an der in so geringen Mengen rein erhaltenen, freien Tricarbonsäure vorzunehmen: es wurde daher dazu das oben beschriebene *saure Kalisalz* verwendet, welches in reichlicherer Quantität erhalten worden war. Dazu war man umsomehr berechtigt, als eine kleine Probe dieses in heissem Wasser leicht löslichen Salzes, bei vorsichtigem Erhitzen zwischen zwei Uhrgläsern, selbst in heissem Wasser schwer löslich wurde. Es wurde daher das durch Umkrystallisiren gereinigte Salz so lange im Trockenkasten bei steigender Temperatur erhitzt, bis sein Gewicht constant blieb. Dies trat bei 160° ein; es entsprach die Gewichtsabnahme gut dem nach der Gleichung:

$$2\,C_5H_2(COOH)_3N + C_5H_2\begin{matrix}(COOH)_2\\COOK\end{matrix}N + 5\,H_2O =$$

$$5\,H_2O + 3\,CO_2 + 2\,C_5H_3(COOH)_2N + C_5H_3\begin{matrix}COOH\\COOK\end{matrix}N$$

berechneten Verlust von 5 Molekülen Wasser und 3 Molekülen Kohlensäure.

1,0343 *gr* lufttrockenen Salzes gaben bei 160° einen Gewichtsverlust von 0,3001 *gr*.

	Berechnet	Gefunden
$3\,CO_2 + 5\,H_2O$ ...	29,17	29,01 %

Hiernach müssten also 2 Moleküle der Dicarbonsäure und 1 Molekül ihres sauren Kalisalzes entstanden sein.

Das etwas dunkel gefärbte Product wurde in viel heissem Wasser gelöst und mit Thierkohle entfärbt. Die beim Erkalten herausfallende mikrokrystallinische Substanz wurde mit wenig heissem Wasser übergossen, und unter Kochen durch vorsichtiges Zutropfen von Salzsäure vollkommen gelöst. Beim Erkalten schied sich ein weisser, krystallinischer, kalifreier Körper aus. Derselbe wurde wiederholt aus salzsäurehaltigem und zuletzt noch zweimal aus reinem Wasser umkrystallisirt, war dann rein weiss, bildete unter dem Mikroskope ein Aggregat von kleinen Schüppchen und enthielt wie die Isocinchomeronsäure von *Weidel* unter gleichen Umständen 1 Molekül Wasser, das bei 110° abgegeben wurde.

0,1257 *gr* lufttrockene Substanz gaben 0,0123 *gr* Wasser.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_5H_3(COOH)_2N + H_2O$	
H_2O	9,72	9,79 %

Die wasserfreie Säure schmolz constant bei 236—237°, zersetzte sich darauf unter Kohlensäureabspaltung und ergab bei der Analyse die für eine Pyridindicarbonsäure berechneten Zahlen:

0,1134 *gr* wasserfreie Substanz ergaben 0,2079 *gr* Kohlensäure und 0,0337 *gr* Wasser.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_5H_3(COOH)_2N$	
C	50,29	50,00 %
H	2,99	3,31 „

Auch aus den Mutterlaugen der aus obigem Kalisalze erhaltenen Säure kann das in harten, farblosen Nadeln krystallisirende, von *Weidel* beschriebene, saure Kalisalz erhalten werden.

Die so erhaltene Pyridindicarbonsäure gleicht also schon nach dem oben Gesagten der von *Weidel* und *Herzig* (l. c.) erhaltenen Isocinchomeronsäure *vollständig*.

Zur Gewinnung weiterer Mengen derselben wurden auch mit Vortheil die nicht krystallisirenden Mutterlaugen der Tricarbonsäure verwendet. Erhitzt man dieselben bis zu constantem Gewichte, so ist die Masse in Wasser schwer löslich geworden und vollständig in die $\alpha\beta'$-Dicarbonsäure übergeführt, welche, wie oben angegeben, zu reinigen ist.

Die so erhaltene, wieder bei 236—237° schmelzende Säure wurde zur vollständigen *Identificirung* verglichen mit einer Isocinchomeronsäure, die Herrn Prof. *Hantzsch* von Herrn Prof. *Weidel* freundlichst zur Verfügung gestellt worden war. Beide Säuren stimmen auch in ihren Reactionen vollkommen überein.

Sie fällen aus Blei- und Silbersalzen weisse krystallinische Niederschläge, geben mit Kupfersalzen die characteristische blaue Fällung und mit Eisenoxydulsalzen die gelbrothe Färbung.

Der *absolut sichere Identitätsbeweis* wurde schliesslich erbracht durch Vergleich des *sauren Ammonsalzes* der *synthetisch* erhaltenen Säure, mit diesem nach *Weidel* so characteristischen Salze seiner Isocinchomeronsäure.

Obgleich grössere Individuen wegen der schlechten Ausbeute der synthetischen $\alpha\beta'$-Dicarbonsäure nicht gezogen werden konnten — wie solche übrigens auch aus der ge-

ringen Menge *Weidel*'scher Säure nicht zu gewinnen waren — so zeigten doch beide Salze, nach *Weidel*'s Angabe dargestellt, denselben Habitus und dieselbe eigenthümliche *Zwillingsbildung*.

Die *Identität* der *synthetischen* $\alpha\beta'$-*Pyridindicarbonsäure* mit der *Isocinchomeronsäure* von *Weidel* und *Herzig* ist hiemit erwiesen. Letztere stellt daher ebenfalls die $\alpha\beta'$-*Dicarbonsäure des Pyridins* dar.

Es ist also nach den Ergebnissen dieser Abhandlung nunmehr die Isomeriefrage der sechs möglichen Pyridindicarbonsäuren *definitiv* in folgendem Sinne gelöst:

Dipicolinsäure	$\alpha\alpha'$-	Pyridindicarbonsäure.
Chinolinsäure	$\alpha\beta$-	„
Lutidinsäure	$\alpha\gamma$-	„
Isocinchomeronsäure	$\alpha\beta'$-	„
Dinicotinsäure	$\beta\beta'$-	„
Cinchomeronsäure ...	$\beta\gamma$-	„